

AN 1991-107089 [15] WPIIDS Full-text

DNC C1991-046272

TI Natural oxidn. prevention material - contg. gluten meal
sepd.

from corn grain and/or its treated matter.

DC D13

PA (NISO) NIPPON SHOKUHIN KAKO KK

CYC 1

PI JP 03050292 A 19910304 (199115)*

ADT JP 03050292 A JP 1989-185696 19890718

PRAT JP 1989-185696 19890718

AB JP 03050292 A UPAB: 19930928

The material contains gluten meal separated from corn grain and/or its treated matter. The treated gluten meal is obtnd. by treating gluten meal using raw starch decomposing enzyme or moisturised alcohol, i.e., high protein gluten meal or zein. In oxidation prevention, gluten meal separated from corn grain and/or its treated matter is added to unsatd. fat, unsatd. fatty acid, unsatd. hydrocarbon or food containing them, or soybean oil, sesami oil, almond oil, fish oil, eicosa-pentaenic acid, docosahexyaenic acid, squalene or food containing them.

USE/ADVANTAGE - Oxidation of unsatd. fat, unsatd. fatty acid, edible fat, etc. is effectively and efficiently conducted. Deterioration of smell, colour and flavour and generation of toxin originated from peroxide are controlled.

⑧公開特許公報(A) 平3-50292

⑨Int.Cl.*

C 09 K 15/34
A 23 L 1/03
A 61 K 47/42
C 11 B 5/00

謙別記号

府内整理番号
7043-4H
6977-4B
7624-4C
2115-4H

⑩公開 平成3年(1991)3月4日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑪発明の名称 天然酸化防止素材及び酸化防止方法

⑫特許 平1-185696

⑬出願 平1(1989)7月18日

特許法第30条第1項適用 1989年3月15日 社団法人日本農芸化学会発行の「日本農芸化学会誌63巻3号」に発表

⑭発明者 廣本 喬四郎 宮城県仙台市泉区寺岡3丁目5番地の13

⑭発明者 遂藤 泰志 宮城県仙台市青葉区子平町11番地の6 朝日アパート5号

⑭発明者 王 遼暉 宮城県仙台市青葉区水の森1丁目2番地の2 ひばりが丘アパート207号

⑭発明者 山口 一 静岡県富士市今泉2964

⑭出願人 日本食品化工株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

⑭代理人 弁理士 松井 康

明細書

1. 発明の名称

天然酸化防止素材及び酸化防止方法

2. 特許請求の範囲

(1) どうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を有効成分とする天然酸化防止素材。

(2) 前記グルテンミールの処理物が、グルテンミールを、生澱粉分解酵素又は含水アルコールで処理して得られる高蛋白グルテンミール又はツエインである請求項1記載の天然酸化防止素材。

(3) 不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭化水素又はそれらを含む食品に、どうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を添加することを特徴とする酸化防止方法。

(4) 大豆油、エマ油、ホバ油、アーモンド油、魚油、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、スクワレン、又はそれらを含む食品に、どうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を添加する請求項3記載の

酸化防止方法。

(5) 不飽和油脂とグルテンミール及び/又はその処理物との比率が、0.5:15.5~70:30 (*/*) となるように添加する請求項4又は5記載の酸化防止方法。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は、不飽和油脂、特に高濃度不飽和脂肪酸を含む酸化されやすい油脂の酸化を防止する、どうもろこし穀粒から得られる天然酸化防止素材及びそれを用いた酸化防止方法に関する。

「従来の技術」

食品中の油脂等に含まれる不飽和脂肪酸、特に高濃度不飽和脂肪酸は、過酸化反応を起こすため、食品劣化の主な原因となっている。すなわち、これらの高濃度不飽和脂肪酸は、酸化を受けて過酸化物やフリーラジカルを生成し、オフフレーバーを引き起こすだけでなく、生体中では老化や発癌の原因になると考えられている。

不飽和脂肪酸の酸化を防止するため、2,6-ジ-

tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等の合成抗酸化剤や、トコフェロール、フラボノイド誘導体、リグナン類縁体等の天然抗酸化剤の添加が一般的に行なわれている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、BHT、BHA等の合成抗酸化剤は、安全性の面で問題があるため、使用量や使用対象が規制されており、より安全で使用制限のない抗酸化剤が望まれている。また、BHT、BHAは、安全性の点だけでなく、エイコサヘキサエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)、あるいは魚油に対しては有効性にも問題があり、これらの高度不飽和脂防酸についてより効果の新しい抗酸化剤の開発が望まれている。

また、天然抗酸化剤は、合成抗酸化剤より安全と考えられるが、実際に用いられているのは主にトコフェロールである。その他の单体で使用されることにはほとんどないのが現状である。

しかし、トコフェロールも、魚油等の高度不飽

和脂防酸を含む脂防酸に対しては十分な抗酸化効果は得られない。

また、天然抗酸化防止素材として、フラボノイド誘導体を含む大豆蛋白質、リグナン類縁体を含む胡麻蛋白質の他、小麦蛋白質にも抗酸化効果があることが知られているが、他の蛋白質素材から得られる抗酸化剤の報告はない。

したがって、本発明の目的は、より安全に使用することができる、今までに知られていない天然抗酸化防止素材及びそれを用いた抗酸化防止方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明では、脂防、特に魚油等の脂防防止に効果のある天然蛋白質を得るために設立研究を重ねた結果、とうもろこし穀粒から分離されるグルテンミール及び/又はその処理物が、高度不飽和脂防の脂防防止に効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を

有効成分とする天然抗酸化防止素材を提供するものである。

また、本発明は、不飽和脂防、不飽和脂防酸、不飽和脂防水素又はそれらを含む食品に、とうもろこし穀粒から分離されたグルテンミール及び/又はその処理物を添加することを特徴とする脂防防止方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明で使用されるグルテンミールは、とうもろこしの穀粒からウエットミーリング、又はドライミーリングにより、澱粉と蛋白質、外皮、及び胚芽を分離した中の蛋白質区分である。すなわち、ウエットミーリングにおいては、胚芽破壊工程の後、胚芽及び外皮を順次分離し、残されたスラリーからミルストリーム・シッカターで澱粉と蛋白質を分離し、蛋白質区分をグルテンシッカターデ澱粉水、乾燥して得られたものが好ましく採用される。また、ドライミーリングにおいては、とうもろこしの穀粒を破碎して、胚芽部、胚芽部、外皮部とに分離し、胚芽部を粉砕、分

離、脱脂して大型のクリッカをとり、その残渣を洗浄、乾燥して得られたものなどが好ましく用される。

また、本発明におけるグルテンミールの処理物としては、高蛋白グルテンミール、ツエインなどが好ましい例として挙げられる。

高蛋白グルテンミールは、グルテンミールを生澱粉分解酵素で処理して、グルテンミール中の澱粉を分離除去して得られる蛋白質含量の高いグルテンミールである。生澱粉分解酵素としては、例えばタビアーゼ(商品名、生澱粉酵素、ダイキン工業㈱)が好ましく採用される。

グルテンミールには約15%程度の澱粉が含まれているので、この澱粉に対して0.1%~4%の生澱粉分解酵素を添加し、pHを5.0~6.3に調整して、50℃で1~14時間反応させると、澱粉の大部が分解する。得られた反応液を脱水し、繊維化し水洗した後、乾燥することにより高蛋白グルテンミールが得られる。

また、ツエインは、グルテンミールを有機溶媒

で加熱熟成して、不純物を抽出除去することにより得られる。抽出に用いる不純物としては、ヘキサン、エーテル、クロロホルム、メタノール、エタノールなどが用いられた。これらは单独又は混合して用いてもよく、あるいはこれらの有機溶媒と水との混合溶液として用いてもよい。特に、人体に対する安全性から、エタノールと水との混合溶液が最も好ましい。この場合、水：エタノールの好ましい比率は、90:10～40:60であり、30:70とすることが最も好ましい。

これらの有機溶媒による抽出条件は、50～100℃で、好ましくは70～90℃で、1～3時間処理することが好ましい。そして、抽出液として蛋白含量の高いツエインが得られる。

なお、本発明の天然酸化防止素材において、グルテンミールは、その蛋白質含量が65%以上とされており、また、グルテンミールを熟成した高蛋白グルテンミールやツエインにおいては、蛋白質含量が85%以上とされている。

本発明の酸化防止素材は、不純物油脂、特に、

酸化しやすい高油酸不純物の酸化防止に効果がある。高油酸不純物として、具体的には、魚油、大豆油、エゴマ油、ホホバ油、アーモンド油等が挙げられる。また、スクワレン等の不純物の酸化防止にも効果がある。更に、近年、難燃性食品として注目されているエイコサヘキサエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) 等の不純物及びそのエチルアルコールなどのエスティルにも適用できる。更にまた、これらの不純物油脂や不純物油脂を含む食品等にも適用することができる。これらの不純物油脂や不純物油脂を含む食品として、具体的には、食油細などの油脂、及びパバー、マーガリンなどの油脂製品等、油脂及び油脂製品を用いて作られる揚げ菓子、揚げパン、フライ、トンカツ等、油脂を多く含む食品や、更には、油脂の粉末化素材から得られる認定等の健康食品などが挙げられる。

このように、本発明の酸化防止方法は、不純物油脂、不純物油脂、不純物酸化水素又はそれらを含む食品に、グルテンミール及び／又はその衍

生物を添加することからなるが、この場合、不純物油脂などの成分と、酸化防止素材であるグルテンミール及び／又はその処理物との混合割合は、重量比で9.5:95.5～70:30が好ましく、更に好ましくは、3.5:95.5～50:50である。

不純物油脂等と、グルテンミール及び／又はその処理物との混合方法は、特に限定されず、単に混合するだけでも、不純物油脂とグルテンミール及び／又はその処理物とを水に熟成させて混合した後、スプレードライヤーで乾燥させる等の方法を用いてもよい。

【作用】

本発明の天然酸化防止素材は、熟成する実験例に示されるように、油脂等に含まれる不純物油脂の酸化を効率的に防止する。したがって、不純物油脂、不純物油脂、不純物酸化水素又はそれらを含む食品に、本発明の酸化防止素材を添加することにより、酸化による臭い、風味、色調などの劣化や、過酸化物などに起因する毒性の発現などを抑制することができる。

したがって、本発明の天然酸化防止素材は、酸化防止を目的として、油脂や油脂を多く含む食品に添加したり、油脂の粉末化素材として用いたり、難燃等として健康食品へも利用することができる。また、グルテンミール及び／又はその処理物は、食品等に添加した場合には、食品などが損なわれるということはほとんどない。

【実施例】

実施例1

どうもろこし麩粉を、ドライミリングで処理した蛋白区分を洗浄、乾燥してホワイトグルテンミール①を得る。

実施例2

どうもろこし麩粉を、ドライミリングで処理した蛋白区分を洗浄、乾燥してホワイトグルテンミール②を得る。

実施例3

どうもろこし麩粉を、ドライミリングで処理して得られるコーングルテンミールに、コーングルテンミール中の過酸化物に対して0.1%の生酸化分解

特開平3-50292 (4)

酵素「ダビアーゼ」（商品名、長瀬産業㈱、ダイキン工業㈱製）を添加し、pH5.5下に、50°Cで、5時間反応させた後、脱水、水洗を繰り返し、乾燥して酵素蛋白グランニール①を得る。

実験例4

実験例3と同様のグルテンミールに、木：アルコールが18:72の水合アルコールを添加し、50°Cで、1時間処理した後、洗浄、乾燥してツエイン④を得る。

実験例1、2、3、4で得られたイエローグルテンミール①、ホワイトグルテンミール②、高蛋白グルテンミール③、ツエイン④について、不飽和脂肪に対する酵素化防止効果を確認するために、酵素吸収量の経時変化の測定、及びイソチオシアナート法による過酸化物価（POV）の測定を行なった。

また、比較のため、コーンスターク⑤、小麦グルテン⑥、ミルクカゼイン⑦、小麦グリアジン⑧についても同様の測定を行なった。

試験例1（酵素吸収量の経時変化の測定-1）

発明の天然酵素化防止素材であるイエローグルテンミール、ホワイトグルテンミール、高蛋白グルテンミール、ツエイン（①～④）は、比較試料として用いたコーンスターク、小麦グルテン、ミルクカゼイン、小麦グリアジン（⑤～⑧）に比べて、経時的に見た酵素吸収量が著しく低く、油脂の酸化が抑えられていることがわかる。

試験例2（酵素吸収量の経時変化の測定-2）
油脂として実験例1のリノール酸メチルを、EPAを25%含有する魚油に代え、試料③、④について、実験例1と同様に酵素吸収量の経時変化の測定を行なった。

その結果を第2図に示す。この結果から本発明の高蛋白グルテンミール③は、小麦グルテン⑥に比べて経時的に見た酵素吸収量が著しく低く、魚油の酸化が抑えられていることがわかる。

試験例2（POVの測定-1）

POVの測定は、次のようにして行なった。

すなわち、油脂としてリノール酸メチルをエーテルに溶解させた後、油脂と試料との重量比が1:9となるように試料に添加し、乳液で混合しながらエーテルを除去させた。得られた混合物から1gを分取し、15mlの試験管に入れ、Wゴム栓をし、60°Cの油浴で保存した。経時的にマイクロシリングで試験管のヘッドスペースの10mlを取って、酸素と炭素の比率をガスクロマトグラフィーにより測定した。

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

カラム	:	セレキッシュ・シープ 5ft
検出器	:	TCD
カラム温度	:	50°C
検出器温度	:	50°C
注入温度	:	90°C
キャリヤーガス	:	ヘリウム

その結果を、第1図に示す。この結果から、本

1:9となるように試料に添加し、乳液で混合しながらエーテルを除去させた。得られた混合物から0.02gを分取し、60°Cの油浴で保存した。これにクロロホルムとメタノールとの1:1の混合溶媒4mlを加え、強く攪拌した後、3500rpm × 10 minの条件下に遠心分離し。その上清液を0.25mlを取り、クロロホルムとメタノールとの1:1の混合溶媒4.56mlで希釈してから、36%のKBr SCNの水溶液0.1mlと、0.02M FeSO₄の3.5%塩酸溶液0.1mlとを加え、正確に3分間後に、500nmでの吸光度を測定した。試料として実験例1と同様の①～④を用い、各々、上記操作を行なった。

その結果を第3図に示す。この結果から、本発明の天然酵素化防止素材であるイエローグルテンミール①、ホワイトグルテンミール②、高蛋白グルテンミール③、ツエイン④は、他の試料⑤～⑧に比べてPOV値が著しく低く、油脂の酸化が抑えられていることがわかる。

試験例4（POVの測定-2）

油脂としてEPAを25%含有する魚油を用い、該

特開平3-50292 (5)

料として③、⑤を用いて、実験例3と同様に処理した後、吸光度を測定した。

その結果を第4図に示す。この結果から、本発明の高麗白アルテンミール③は、小麦アルテン⑤に比べてPOV値が著しく低く、油油の酸化が抑えられていることがわかる。

「発明の効果」

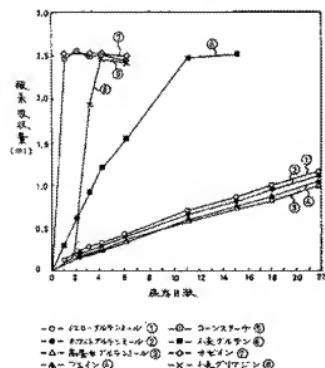
以上説明したように、本発明の天然酸化防止剤は、天然素材であるとうもろこし穀粉から得られるグルテンミール及び／又はその処理物を有効成分とするものであり、これを不飽和油脂、不飽和脂肪酸、不飽和炭水化物質又はそれらを含む食品に添加することにより、不飽和油脂や不飽和脂肪酸の酸化を効率的に防止することができる。また、グルテンミール及び／又はその処理物は天然素材であり、人体に対しても安全であるので、食用油脂、油脂を多く含む食品、更にはエイコサヘキサエン酸(EPA)やドコサヘキサエン酸(DHA)等の機能性食品など、各種の食品の酸化防止に有用である。

4. 図面の簡単な説明

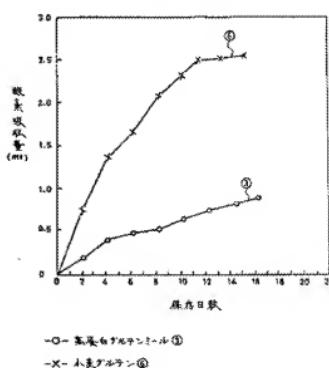
第1図はリノール酸メチルを各種天然素材で処理した場合の酸素吸收量の経時変化を示す図。第2図はEPAを各種天然素材で処理した場合の酸素吸收量の経時変化を示す図。第3図はリノール酸メチルを各種天然素材で処理した場合のイソシアナート法による過酸化物値(POT)の測定値を示す図。第4図はEPAを各種天然素材で処理した場合のイソシアナート法による過酸化物値(POT)の測定値を示す図である。

特許出願人 日本食品化工株式会社
同代理人 井理士 錦井 伸

第 1 図

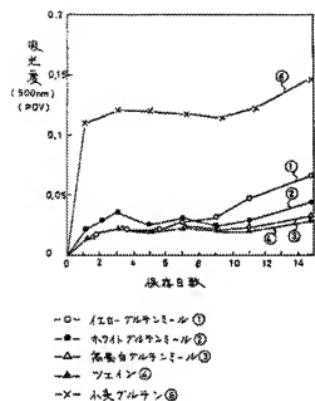


第 2 図



特開平3-50292 (6)

第 3 図



第 4 図

